

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-201251

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

C08G 18/00
B29C 39/02
C08J 9/14
// (C08G 18/00
C08G101:00)
B29K 75:00
B29K105:04
C08L 75:04

(21)Application number : 2000-401747

(71)Applicant : NIPPON PAFUTEMU KK

(22)Date of filing : 28.12.2000

(72)Inventor : OTA TAKAMICHI
YOSHIDA TSUTOMU

(54) METHOD FOR PRODUCING RIGID PLASTIC FOAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a rigid polyurethane foam or a urethane modified rigid polyisocyanurate foam whereby a normal foam can be obtained even under conditions in which the atmospheric temperature during foam production is low in the case in which HFC-365mfc is used as a blowing agent.

SOLUTION: There is provided a method for producing a rigid polyurethane foam or a urethane-modified rigid polyisocyanurate foam, which process comprises reacting an active-hydrogen-containing compound with a polyisocyanate compound in the presence of a low-boiling halohydrocarbon blowing agent, wherein the blowing agent used is a mixture of 1-75 wt.% HFC-245fa with 99-25 wt.% HFC-365mfc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-201251

(P 2002-201251A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002. 7. 19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	H 4F074
B 2 9 C 39/02		B 2 9 C 39/02	4F204
C 0 8 J 9/14	C F F	C 0 8 J 9/14	4J034
/(C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	
101:00)		101:00)	
審査請求 未請求 請求項の数 3	OL	(全 4 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-401747 (P2000-401747)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000. 12. 28)

(71) 出願人 592158866

日本パフテム株式会社

東京都千代田区神田淡路町1丁目5番地

(72) 発明者 太田 高道

千葉県柏市高田1273番 日本パフテム株式
会社技術研究所内

(72) 発明者 吉田 勉

千葉県柏市高田1273番 日本パフテム株式
会社技術研究所内

(74) 代理人 100103436

弁理士 武井 英夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質プラスチックフォームの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 HFC-365mfcを発泡剤として用いる場合に、発泡体製造時の雰囲気温度が低い状態においても、正常なフォームが得られる硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法を提供する。

【解決手段】 活性水素含有化合物とポリイソシアネート化合物とを低沸点ハロゲン化炭化水素系発泡剤の存在下に反応させて、硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する方法において、発泡剤として、HFC-245faを1~75重量%とHFC-365mfcを99~25重量%との混合物を用いることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアネート基と反応し得る活性水素含有官能基を2個以上有する活性水素含有化合物とポリイソシアネート化合物とを低沸点ハロゲン化炭化水素系発泡剤の存在下に反応させて、硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する方法において、発泡剤として、HFC-245faを1～75重量%とHFC-365mfcを99～25重量%との混合物を用いることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法。

【請求項2】 整泡剤、触媒を含有する活性水素含有化合物に発泡剤を2～50重量%混合し、該混合物をポリイソシアネート化合物と反応させることを特徴とする請求項1に記載の硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法。

【請求項3】 発泡剤を含有する反応液の液温を10℃以上として使用することを特徴とする請求項1又は2に記載の硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する方法に関するものであり、特に特定の発泡剤を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】イソシアネート基と反応し得る活性水素含有官能基を2個以上有する活性水素含有化合物とポリイソシアネート化合物とを整泡剤、触媒と発泡剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造することは広く行われている。上記硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造するための発泡剤として様々な化合物が知られているが主として1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)が使用されている。また、通常はHCFC-141bとともに水が併用される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】HCFC-141bを発泡剤として用いる場合には、分子中に塩素原子を含有するため、大気層上空のオゾン層に達した後、紫外線の作用で分解され、その分解物がオゾン層を破壊することが近年明らかになっている。この問題を解決するために、発泡剤として1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)を使用することが提案されている。このハロゲン化炭化水素は分子中に塩素原子を含有していないため、オゾン層を破壊する恐れが少

ないと思われる上、沸点がHCFC-141bに近いことから、HCFC-141bに代わる発泡剤として有望視されているものである。

【0004】しかるに、HFC-365mfcを発泡剤として用いる場合は、その発泡剤の沸点が高いことに起因して硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォーム製造時の雰囲気温度によっては泡化不足を起こし、正常な発泡体を得ることが難しくなる。本発明は、この硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造時における問題点を解決すべくなされたものであり、特定の発泡剤を用いることにより問題点を解決したものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本願の第1発明は、イソシアネート基と反応し得る活性水素含有官能基を2個以上有する活性水素含有化合物とポリイソシアネート化合物とを低沸点ハロゲン化炭化水素系発泡剤の存在下に反応させて、硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する方法において、発泡剤として、HFC-245faを1～75重量%とHFC-365mfcを99～25重量%との混合物を用いることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法であり、第2発明は、整泡剤、触媒を含有する活性水素含有化合物に発泡剤を2～50重量%混合し、該混合物をポリイソシアネート化合物と反応させることを特徴とする第1発明の硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法であり、第3発明は、発泡剤を含有する反応液の液温を10℃以上として使用することを特徴とする第1発明または第2発明の硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法である。ここで、HFC-245faは(CHF₂CH₂CF₃)の構造式で示されるヒドロフルオロカーボンであり、HFC-365mfcは(CF₃CH₂CF₂CH₃)の構造式で示されるヒドロフルオロカーボンである。

【0006】以下に本発明を詳しく説明する。HFC-365mfcを発泡剤として用いると、硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォーム製造時の雰囲気温度が低い場合には、発泡の立ち上がりが遅くなる傾向が見られる。これは発泡剤の沸点が高いことに起因すると思われる。硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造において、HFC-365mfcのような物理的発泡剤の役割は、活性水素化合物とポリイソシアネート化合物との重合時の反応熱によって発泡剤が気化し、硬質プラスチックの泡化を促すことである。

【0007】しかし、雰囲気温度が低くなると、反応初

期において気化に必要な反応熱が発生するまでにタイムラグが生じ、その間に樹脂化反応が進み、正常な発泡体を得られなくなると考えられる。本発明者らは、物理的発泡剤としてのHFC-365mfcに、低沸点ハロゲン化炭化水素発泡剤であるHFC-245faを併用して、泡化反応を促すことが低雰囲気温度での硬質ポリウレタンフォームまたはウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造に効果的であることを見出し、本発明に到った。また、反応液の温度を10℃以上、好ましくは20℃以上とすることで低沸点ハロゲン化炭化水素の効果が顕著に現れることも見出した。

【0008】本発明において、発泡剤の一成分として使用する低沸点ハロゲン化炭化水素発泡剤であるHFC-245faの混合量は1～75重量%、好ましくは10～60重量%、更に好ましくは20～50重量%である。該混合量が1重量%未満であると発泡剤としての泡化効果を発揮することができず、また75重量%を超えると低沸点発泡剤の突沸によってフォームの発泡が阻害される。イソシアネート基と反応し得る活性水素含有官能基を2個以上有する活性水素含有化合物としては、水酸基やアミノ基などの活性水素含有官能基を2個以上有する化合物、又はその化合物の2種以上の混合物が挙げられる。特に、2個以上の水酸基を有する化合物やその混合物、又はそれを主成分とし、さらにポリアミンなどを含む混合物が好ましい。2個以上の水酸基を有する化合物としては、広く使用されているポリオールが好ましい。

【0009】ポリオールとしては、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、多価アルコール、ポリアミン、アルカノールアミンなどが挙げられ、それらポリオールとその他活性水素化合物との併用が好ましい。ポリエーテル系ポリオールとしては、多価アルコール、糖類、アルカノールアミン、ポリアミン、その他のイニシエーターに環状エーテル、特にプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテル系ポリオールが好ましい。ポリエステル系ポリオールとしては、多価アルコール-多価カルボン酸縮合系のポリオールや環状エステル開環重合体系のポリオールなどが挙げられ、多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

【0010】ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を2個以上有する芳香族系、脂環族系および脂肪族系のポリイソシアネート、それらの2種以上の混合物、ならびにそれらを変性して得られる変性ポリイソシアネートが挙げられる。具体的には、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネ

ート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートやそれらのプレポリマー型変性体、ヌレート変性体、ウレア変性体などが挙げられる。

【0011】活性水素化合物とポリイソシアネート化合物を反応させる際には、通常触媒の使用が必要とされる。触媒としては、活性水素含有基とイソシアネート基の反応を促進させる有機スズ化合物などの金属化合物系触媒やトリエチレンジアミンなどの3級アミン触媒が使用される。また、カルボン酸金属塩などのイソシアネート基同士を反応させる多量触媒が目的に応じて使用される。さらに、良好な気泡を形成するための整泡剤も多くの場合使用される。整泡剤としてはシリコン系整泡剤が主として挙げられる。その他、任意に使用し得る配合剤としては、例えば充填剤、安定剤、着色剤、難燃剤などが挙げられる。

【0012】これら原料を使用し、硬質ポリウレタンフォーム、硬質ウレタン変性イソシアヌレートフォームが得られる。本発明は、特にハロゲン化炭化水素系発泡剤の使用量の多い分野である硬質ポリウレタンフォーム、ウレタン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造において特に有用である。以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0013】

【実施例】硬質ポリウレタンフォームにおける本発明による発泡剤の評価を実施例及び比較例を用いて行った。使用したポリオールは下記の通りである。

ポリオールA：トリエタノールアミンにプロピレンオキサイドを反応させた水酸基価400のポリオール
ポリオールB：シュークローズにプロピレンオキサイドを反応させた水酸基価450のポリオール
また、発泡状態の評価は、次の評価基準に従って行った。

- ：泡化が良く、フォームの立ち上がりが良い
- △：泡化が良く、僅かにフォームの立ち上がりが遅れる
- △：泡化に時間がかかり、フォームの立ち上がりが遅れる
- △×：泡化に時間がかかり、フォームの立ち上がりが遅い

【0014】

【実施例1】ポリオールA：50重量部とポリオールB：50重量部との混合物に対して、シリコン系整泡剤：2重量部、水：1重量部、触媒としてトリエチレンジアミンのDPG溶液：1重量部及び発泡剤として表1に示す発泡剤を混合した反応液とポリメチレンポリフェニルイソシアネート（通称：クルードMDI）を所定の液温で混合し、雰囲気温度10℃で200mm×20

0 mm×100 mmの木製ボックスに投入し、発泡させて発泡体を得た。得られた発泡体の評価結果を表-1に示す。

*実施例1と同様にして発泡体を得た。得られた結果を表-1に示す。

【0015】

【比較例1】発泡剤を表-1に示す如くに替えた以外は*

【表1】

表-1 発泡剤による硬質ポリウレタンフォームの発泡状態

	実施例1		比較例1	
発泡剤の構成 (重量%)	HFC-365mfc/HFC-245fa 80.0/20.0		HFC-365mfc 100.0	
発泡液温度	10	20	10	20
クリームタイム (泡化時間:秒)	16	15	25	22
ゲルタイム (秒)	45	40	47	42
フォーム密度 (kg/m ³)	30.1	29.8	33.0	32.0
発泡状態	○△	○	△×	△

【0016】

※タン変性硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造することが出来た。

【発明の効果】本発明により、雰囲気温度が低い状態においても、正常な硬質ポリウレタンフォームまたはウレ※

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

B 2 9 K 75:00

B 2 9 K 75:00

105:04

105:04

C 0 8 L 75:04

C 0 8 L 75:04

F ターム (参考) 4F074 AA78 BA34 BA53 BC05 CA12

CA23 DA02

4F204 AA42 AG20 EA01 EB01

4J034 BA03 CA04 DF01 DG04 DG23

HC03 HC12 HC17 HC22 HC52

HC61 HC71 HC73 JA01 JA25

JA32 KA01 KA04 KB05 KD12

KE02 NA02 QC01 QD03

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-107139

(P2004-107139A)

(43) 公開日 平成16年4月8日 (2004.4.8)

(51) Int. Cl.⁷

C 0 3 B 5/16

F I

C 0 3 B 5/16 Z A B

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L

(全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願2002-271699 (P2002-271699)

(22) 出願日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(74) 代理人 100091096

弁理士 平木 祐輔

(74) 代理人 100099128

弁理士 早川 康

(74) 代理人 100105463

弁理士 関谷 三男

(72) 発明者 藤崎 亘

東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

最終頁に続く

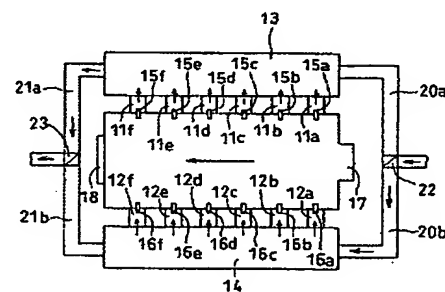
(54) 【発明の名称】 ガラス溶解炉の運転方法

(57) 【要約】

【課題】 除去すべきNO_xの総量が少ない場合に、少ないリバーンガス量で所望のNO_x除去を可能とするガラス溶解炉の新規な運転方法を提供する。

【解決手段】 蓄熱室13の上部空間領域における、ガラス原料の供給上流側に位置するポート11a, 11bに近接した領域にのみリバーンガスを噴射して、当該領域を通過する燃焼排気ガスを空気比1以下の還元状態としてNO_xの還元を行うと共に、下流煙道において、他のポート11c~11fに近接した領域を通過した未処理の燃焼排気ガス中の残存酸素により、混合後の燃焼排気ガス中に含まれる未燃分を酸化させる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ガラス原料の供給を受けてこれを溶解する溶解室と、その両側部に設けた複数個のポートから流入する燃焼排気ガスのもつ熱を回収し燃焼用空気を予熱する蓄熱室と、各ポートに設置されたバーナとを備え、ガラス溶融のための燃料の燃焼を対向するバーナの列ごとに交互に行うようにしたガラス溶解炉において、前記蓄熱室の上部空間領域におけるガラス原料の供給上流側に位置するポートに近接した領域にのみリバーンガスを噴射して、当該領域を通過する燃焼排気ガスを空気比 1 以下の還元状態として NO_x の還元を行うと共に、下流煙道において、他のポートに近接した領域を通過した未処理の燃焼排気ガス中の残存酸素により、混合後の燃焼排気ガス中に含まれる未燃分を酸化させることを特徴とするガラス溶解炉の運転方法。

10

【請求項 2】

前記ガラス原料の供給上流側に位置するポートが、溶解室のガラス移動方向における上流側 $1/3 \sim 1/2$ 程度に位置するポートであることを特徴とする請求項 1 記載のガラス溶解炉の運転方法。

【請求項 3】

リバーンガスの噴射を前記ポートに設置されたバーナから行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のガラス溶解炉の運転方法。

【請求項 4】

リバーンガスの噴射を前記蓄熱室の上部空間に設置されたガスノズルから行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のガラス溶解炉の運転方法。

20

【請求項 5】

当該蓄熱室の上部空間における前記ポートの配置位置よりも上位の空間にリバーンガスを前記ガスノズルから噴射することを特徴とする請求項 4 記載のガラス溶解炉の運転方法。

【請求項 6】

前記下流煙道において、必要に応じて、燃焼排気ガスに酸化剤としての二次空気を供給することを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか記載のガラス溶解炉の運転方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

30

本発明はガラス溶解炉の運転方法、特に、バーナの燃焼に伴う燃焼排気ガスに含まれる NO_x を低減するようにした運転方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

ガラス原料の供給を受けてこれを溶解する溶解室と、その両側部に設けた複数個のポートを介して燃焼排気ガスのもつ熱を回収して燃焼用空気を予熱する蓄熱室と、各ポートに設置されたバーナとを備えており、ガラス溶融のための燃料の燃焼を対向するバーナの列ごとに交互に行うようにしたガラス溶解炉は知られている。

【0003】

さらに、上記ガラス溶解炉でのバーナ燃焼に伴う燃焼排気ガスに含まれる NO_x を効率よく低減する方法として、溶解室を出た燃焼排気ガスに天然ガスなどをリバーンガスとして噴射して蓄熱室の上部空間を還元領域（リバーニングゾーン）とし、そこで燃焼排気ガス中の NO_x を還元除去すると共に、その下流において酸化剤としての二次空気を供給して CO などの未燃物を完全燃焼させる方法も知られている。リバーンガスの噴射は、燃焼に関与していない側のポートに設置した全部又は一部のバーナノズルから、あるいは、蓄熱室の上部空間に別途設置されたガスノズルから行われる（特開平 5 5-2 7 8 5 9 号公報、特開平 6-2 3 9 6 1 8 号公報など）。

40

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

ガラス溶解室を出た燃焼排気ガスに対して上記のようにリバーニング燃焼法を適用するこ

50

とにより、燃焼排気ガス中に含まれる NO_x 量を許容できるレベル以下に低減することができ、自然環境の保全は担保される。しかし、ガラス溶解炉から排出される燃焼排気ガスは大量であること、及び、化学量論的に、ある雰囲気において NO_x の還元が開始するには、所定値以上の還元剤（リバーンガス）濃度が必要であることから、リバーンガスの噴射を、燃焼に関与していない側の全部又は一部のポートに設置した各バーナから行う場合、あるいは、蓄熱室の上部空間に別途設置されたガスノズルから行う場合のいずれであっても、蓄熱室の上部空間全域を還元領域とするのに、多量のリバーンガスを必要とし、コスト的な課題を有している。

【0005】

一方、ガラス溶解炉から大気に放出される NO_x 量を抑制する対策として、前記のように燃焼排気ガスの全量に対してリバーニング燃焼法を適用する手法と共に、ガラス溶解炉内での燃料の燃焼方法そのものに改善を施すことも種々行われてきている。

【0006】

ガラス溶解炉の排気ガス量は各種工業炉の中でも比較的多いため、 NO_x 排出量がわずかに規制値を上回るような場合で、規制値以下に下げのために数十ppm削減したいような場合であっても、大量のリバーンガスが必要となり大変不経済となる。 NO_x 削減の方法として脱硝剤を用いる方法もあるが、この場合でも大量の脱硝剤が必要となる。

【0007】

また、リバーニング燃焼法を採用した場合、燃焼排気ガスの全量を還元雰囲気とすることから、未燃分を燃焼させるための多量の二次空気を煙道下流域において供給することが必須となり、二次空気供給設備を必要とすることから、ガラス溶解炉の構成を複雑としている。

【0008】

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、リバーニング燃焼法を燃焼排気ガスに適用したガラス溶解炉の運転方法において、除去すべき NO_x の総量が少ない場合に、少ないリバーンガス量で所望の NO_x 除去を可能とし、それによりガラス溶解炉の運転コストを合理的に引き下げることを可能としたガラス溶解炉の新規な運転方法を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的は、下流煙道において二次空気の供給を行わなくても、運転状態によっては、燃焼排気ガス中の未燃分を完全に燃焼させることができ、それにより、ガラス溶解炉の構成を簡素化できるガラス溶解炉の新規な運転方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明によるガラス溶解炉の運転方法は、ガラス原料の供給を受けてこれを溶解する溶解室と、その両側部に設けた複数個のポートから流入する燃焼排気ガスの持つ熱を回収し燃焼用空気を予熱する蓄熱室と、各ポートに設置されたバーナとを備えており、ガラス溶解のための燃料の燃焼を対向するバーナの列ごとに交互に行うようにしたガラス溶解炉において、前記蓄熱室の上部空間領域におけるガラス原料の供給上流側に位置するポートに近接した領域にのみリバーンガスを噴射して、当該領域を通過する燃焼排気ガスを空気比1以下の還元状態として NO_x の還元を行うと共に、下流煙道において、他のポートに近接した領域を通過した未処理の燃焼排気ガス中の残存酸素により、混合後の燃焼排気ガス中に含まれる未燃分を酸化させることを特徴とする。

【0011】

上記の方法では、 NO_x を含む燃焼排気ガスの全量を還元状態とするのではなく、蓄熱室の上部空間領域におけるガラス原料の供給上流側に位置するポートに近接した領域を通過する燃焼排気ガスのみが還元状態とされ、そこでのみ NO_x の還元処理が進行する。 NO_x が還元除去された燃焼排気ガスと未処理の燃焼排気ガスは下流煙道で混合するが、混合後の燃焼排気ガスに含まれる NO_x 量は、当初と比較して、前記一部還元除去された量だけ減少する。当初の燃焼排気ガスに含まれる NO_x 総量がクリアすべき基準値からわず

10

20

30

40

50

かにしか超過していないようなガラス溶解炉の運転態様においては、上記の部分的除去をもって、基準値をクリアーすることが十分に可能となる。

【0012】

特に、溶解室の両側部に複数個のポートと蓄熱室とを備えたガラス溶解炉において、運転中に複数個のポートに流入してくる燃焼排気ガス中に含まれる NO_x の分布は均一でなく、通常、ガラス原料供給上流側では下流側と比較して大きい。特に、溶解室内でのガラス移動方向における上流側 $1/3 \sim 1/2$ 程度の領域での燃焼排気ガスは多量の NO_x を含んでいる。運転態様によっては、下流域のポートに流入してくる燃焼排気ガス中に含まれる NO_x 量はクリアーすべき基準値を下回っている場合も生じている。

【0013】

従って、本発明では、他と比較して高濃度の NO_x を含有している燃焼排気ガス、特に、溶解室のガラス移動方向における上流側 $1/3 \sim 1/2$ 程度の領域での燃焼排気ガスに対して、リバーンガスの噴射を行う。それにより、より少ない量のリバーンガスでもって効率的に部分的な NO_x 除去効果を達成することができる。

【0014】

本発明の方法では、一部の領域を通過する燃焼排気ガスのみを還元状態とするだけであり、燃焼排ガスの全容積、すなわち、蓄熱室の上部空間の全領域を還元領域とする従来の方法と比較して、供給すべきリバーンガス量は大きく減少し、コストの低減が図れる。さらに、未処理の燃焼排気ガス中には通常 $1 \sim 2\%$ 程度の酸素が残存しており、混合後の燃焼排気ガス中に含まれる CO などの未燃物は、当該残存酸素により燃焼する。そのために、下流煙道に二次空気を供給する設備を設けることを省略することができ、設備が簡素化する。

【0015】

前記リバーンガスの噴射は、前記ポートに設置されたバーナノズルのうち、燃焼に参加していない側のポートのバーナから行ってもよく、前記蓄熱室の上部空間に別途設置したガスノズルから行ってもよい。後者の場合、当該蓄熱室の上部空間における前記ポートの配置位置よりも上位の空間にリバーンガスを噴射するが好ましく、これにより、処理すべき燃焼排気ガスとリバーンガスとの混合が促進され、かつ、長い還元時間を確保できるので、一層高い NO_x 除去効果が得られる。

【0016】

前記のように、本発明のガラス溶解炉の運転方法では、下流煙道に二次空気を供給する設備を配置することは必ずしも必要とされないが、運転環境によっては未処理の燃焼排気ガスに含まれる残存酸素量では未燃分の完全燃焼が進行しないことが起こり得る。そのために、予備的施設として下流煙道に燃焼排気ガスに空気を供給する設備を備えておき、必要に応じて、二次空気を供給することは好ましい運転態様となる。

【0017】

以下、本発明の実施の形態につきより詳細に説明する。図1はサイドポート式ガラス溶解炉を説明する断面図であり、図2はその平面図である。ガラス溶解炉1は、ガラス原料2の供給を受けてこれを溶解する溶解室10と、その両側部に設けた複数個（図示の例では各6個）のポート11a～11f及び12a～12fとを備え、さらに、各ポート11a～11f及び12a～12fを通して流入する燃焼排気ガスが持つ熱を回収し燃焼用空気を予熱する左右の蓄熱室13及び14を備える。前記各ポート11a～11f及び12a～12fが溶解室10に接続している位置近傍にはそれぞれにバーナ15a～15f及び16a～16fが配置されている。また、前記溶解室10の一方端にはガラス原料供給口17が、他方端には溶解したガラスの取り出し口18が設けてある。

【0018】

蓄熱室13及び14は、上部空間13a及び14aと、その下流に位置する熱回収部13b及び14bと、その下流に位置する下部空間13c及び14cとを備え、前記上部空間13a及び14aには、前記6個のポート11a～11f及び12a～12fがほぼ等しい間隔をおいて接続している。また、前記下部空間13c及び14cには、一方端側に燃

10

20

30

40

50

焼用空気の供給管路 20 a 及び 20 b、他方端側に燃焼排気ガスの排出管路 21 a 及び 21 b が接続しており、これら管路にはそれぞれ切り替えダンパー 22 及び 23 が設けてあり、各管路が切り替えられるようになっている。

【0019】

図 3 に示すように、バーナへの燃料供給系 30 は、燃料ガス源（不図示）に接続した燃料供給管 31 と、そこから 2 分した燃料供給分岐管 32 a 及び 32 b とを備える。各燃料供給分岐管 32 a 及び 32 b は、各バーナ 15 a～15 f 及び 16 a～16 f に接続する枝管 33 a～33 f 及び 34 a～34 f を備え、該枝管には切り替え弁 35 a～35 f 及び 36 a～36 f が配置される。

【0020】

前記枝管 33 a～33 f 及び 34 a～34 f における上流側に位置する複数本（この例では、枝管 33 a～33 c 及び 34 a～34 c のそれぞれ 3 本）には、前記切り替え弁 35 a～35 c 及び 36 a～36 c に並列して、バイパス弁 37 a～37 c 及び 38 a～38 c が配置される。なお、バイパス弁 37 a～37 c 及び 38 a～38 c を流れる最大ガス流量は切り替え弁 35 a～35 f 及び 36 a～36 f を流れる最大ガス流量よりも少なくされている。

【0021】

このガラス溶解炉 1 において、ガラス原料 2 はガラス原料供給口 17（上流側）からガラス溶解室 10 内に供給され、そこで加熱溶解されて取り出し口 18（下流側）から排出される。運転に際して、前記バーナ 16 a～16 f の側から燃焼用燃料ガス（例えば、天然ガス）が供給される場合には、切り替え弁 36 a～36 f 及びバイパス弁 38 a～38 c のいずれか又は全部は開とされ、一方、バーナ 15 a～15 f 側の切り替え弁 35 a～35 c は閉とされる。しかし、3つのバイパス弁 37 a～37 c のいずれか又は全部は開とされる。このような開閉操作は図示しない制御機構により容易に行うことができる。

【0022】

燃焼用空気は、供給管路 32 b から蓄熱室 14 の下部空間 14 c に向けて吸引され、熱回収部 14 b で加熱された後、上部空間 14 a から各ポート 12 a～12 f を通って溶解室 10 に送られる。それにより、バーナ 16 a～16 f から供給される燃料ガスは燃焼して、ガラス溶解室 10 内を加熱する。燃焼排気ガスは、他方側のポート 11 a～11 f から蓄熱室 13 の上部空間 13 a 内に流入し熱回収部 13 b を通過してそこを予熱した後、下部空間 13 c から燃焼排気ガス排出管路 21 a を通って大気に放出される。その状態が一定時間継続するが、その間、排気側のポート 11 a～11 f のうち上流側の 3つのポート 11 a～11 c に近接して配置されるバーナ 15 a～15 c のいずれか又は全部から、開いているバイパス弁 37 a～37 c を通して所要量の少量の燃料ガスがリバーンガスとして継続して供給される（図 1 及び図 2 の矢印はそのときの燃焼用空気及び燃焼排気ガスの流れ方向を示している）。

【0023】

一定時間経過後に、切り替えダンパー 22、23 が切り替わり、同時に、バーナ 16 a～16 f 側の切り替え弁 36 a～36 f は閉じられ、他方のバーナ 16 a～16 f 側の切り替え弁 35 a～35 f が開かれる。その際に、双方のバイパス弁 37 a～37 c 及び 38 a～38 c の開閉状態は切り替え前の状態が維持される。それにより、燃料ガス及び燃焼用空気の方向は切り替わり、燃焼用空気は、供給管路 20 a から蓄熱室 13 の下部空間 13 c に向けて吸引され、熱回収部 13 b で加熱された後、上部空間 13 a から各ポート 11 a～11 f を通って溶解室 10 に送られる。それにより、バーナ 15 a～15 f から供給される燃料ガスは燃焼して、ガラス溶解室 10 内の加熱は継続して行われる。

【0024】

燃焼排気ガスは、他方のポート 12 a～12 f から蓄熱室 14 の上部空間 14 a 内に流入し熱回収部 14 b を通過してそこを予熱した後、下部空間 14 c から燃焼排気ガス排出管路 21 b を通過して大気に放出される。その間、排気側のポート 12 a～12 f のうち上流側の 3つのポート 12 a～12 c に近接して配置されるバーナ 16 a～16 c のいずれ

10

20

30

40

50

か又は全部からは、開いているバイパス弁38a～38cを通して所要量の少量の燃料ガスがリバーンガスとして継続して供給される。この切り替えが周期的に行われる。

【0025】

上記の運転方法において、溶解室10の加熱のためにバーナ16a～16fが燃焼しているときに、燃焼排気ガスは反対側のポート11a～11fから蓄熱室13の上部空間13aに流入するが、前記のように、上流側に位置するポート（例えば、この例ではポート11a～11c）から流入する燃焼排気ガスに含まれるNO_x量は、下流側に位置するポート（例えば、この例ではポート11d～11f）から流入する燃焼排気ガスに含まれるNO_x量よりも平均して多い。一例として、ある条件で運転したときの各ポートからの燃焼排気ガスに含まれるNO_xの量は表1のようになる。

【0026】

【表1】

ポート	11a	11b	11c	11d	11e	11f
NO _x ppm	650	700	650	600	550	550

(O₂ = 0%)

【0027】

そこで、例えば、クリアすべきNO_x値が600ppmであるときに、いずれかのポートから流入してくる燃焼排気ガス中から100ppmに相当するNO_xを還元除去できれば、NO_x値は燃焼排気ガス総量としてはクリアすることとなる。今、6個のポートに設置された全てのバーナからリバーンガスを供給して蓄熱室13の上部空間13aの全領域において燃焼排気ガスを還元状態とし100ppmに相当するNO_xを還元除去しようとする、リバーンガス（都市ガス）として約240m³/hが必要となる。

【0028】

しかし、例えば、バーナ15a～15f側の切り替え弁35a～35f及びバイパス弁37cは閉とし、2つのバイパス弁37a、37bのみを開として、ポート11aとポート11bの二つのポートに近接した蓄熱室13の上部空間領域にのみリバーンガスを噴射し、そこを通過する燃焼排気ガスのみを還元状態としてNO_xの還元を行う場合には、同じ100ppmに相当するNO_xを還元除去するのに80m³/hの都市ガスで十分であり、さらに、一個の11bに近接した蓄熱室13の上部空間領域にのみリバーンガスを噴射し、そこを通過する燃焼排気ガスのみを還元状態としてNO_xの還元を行う場合には、同じ100ppmに相当するNO_xを還元除去するのに40m³/hの都市ガスで十分となる。なお、上記の数値は、下記の条件を前提とする一つの例であるが、本発明がこの例に限らず、ガラス溶解炉の一般的運転において等しく適用できることはいうまでもない。

【0029】

条件：各ポートの燃焼排気ガス量 5000Nm³/h

酸素濃度 2%

排気ガス温度 1400℃

滞留時間 5秒

【0030】

上記のガラス燃焼炉において、前記のようにしてNO_xの除去された燃焼排気ガスと未処理の燃焼排気ガス（ポート11c～11fから流入する燃焼排気ガス）とは、互いに混合しながら、蓄熱室13の上部空間13aから熱回収部13bを通り下部空間13cに至り、燃焼排気ガス排出管路21aを通過して大気に放出される。その過程において、混合後の燃焼排気ガス中に含まれるCOなどの未燃分は、未処理の燃焼排気ガスに通常1～2%含まれる残存酸素により燃焼する。なお、完全燃焼には残存酸素量が不足する場合あるいはより短時間で完全燃焼を終了させたい場合には、前記蓄熱室13の下部空間13cよりも下流の位置に、適宜の二次空気供給手段（不図示）が備えられる。また、上記の例では、バイパス弁を備えることにより、リバーンガスを燃焼用バーナから噴出するようにしてい

10

20

30

40

50

るが、リバーンガス噴出用の専用のノズルを前記上流に位置するポート近傍に備えるようにしてもよい。特に、主燃料として重油を採用するガラス溶解炉においては、リバーンガス噴出用のノズルを別途備えるとは必須となる。

【0031】

図4～図6は、本発明によるガラス溶解炉の運転方法を実施することのできる他のガラス溶解炉の形態を示している。このガラス溶解炉1aでは、リバーンガスの噴射を前記ポートに設置されたバーナから行うのではなく、各蓄熱室13, 14の上部空間13a, 14aに設置されたガスノズル41a～41c及び42a～42cから行うようにしている。なお、ガラス溶解炉1aの構成及びバーナへの燃料供給系30aは、上記ガスノズル41a～41c及び42a～42cの位置及びその燃料供給経路を除き、図1～図3に示したものと同じであり、対応する部材には同じ符号を付すことにより、説明は省略する。

【0032】

図4及び図5に示すように、このガラス溶解炉10aでは、蓄熱室13, 14の上部空間13a, 14aにおける前記上流側のポート11a～11c及び12a～12cに対向する側壁に、リバーンガス供給用のガスノズル41a～41c及び42a～42cが配置されており、図6に示すように、燃料供給分岐管32a及び32bから分岐した枝管43a～43c及び44a～44cからリバーンガスが供給される。

【0033】

好ましくは、図4に示すように、このリバーンガス供給用のガスノズル41a～41c及び42a～42cはノズル先端が斜め上方に向くようにして配置し、それにより、当該蓄熱室13, 14の上部空間13a, 14aにおけるポートの配置位置よりも上位の空間にリバーンガスが噴射されるようにする。

【0034】

このガラス溶解炉1aの運転態様は、図1～図3に示したガラス溶解炉1の運転態様と同じであり、説明は省略する。但し、図示の形態では、処理すべき燃焼排気ガスとリバーンガスとの混合が一層促進され、かつ、長い還元時間を確保できることから、一層高いNO_x除去効果が得られる利点がある。図7は、それを説明している。図7は、本発明者らが実験を通して知見した、ガラス溶解炉1aの最も上流側であるポート11aに近接した蓄熱室13の上部空間13a内での、ポート11aから流入する燃焼排気ガスの流れを流線としてプロットしてのものである。なお、この燃焼排気ガスの蓄熱室13の上部空間13a内での流れパターンは、全てのポート、すなわち、ポート11a～11fに近接した上部空間13aにおいてほぼ同じようなプロフィールであることも知見した。

【0035】

図7からわかるように、ポートから流入する燃焼排気ガスは、蓄熱室の上部空間に入った後に、その全量が直ちに熱回収部に向けて流下するのではなく、その一部は蓄熱室の上部空間における前記ポートに対向する側壁に衝突して上昇し、渦を巻くようにして天井に沿って流れた後、熱回収部に向けて流下している。従って、図示のように、当該蓄熱室の上部空間における前記ポートの配置位置よりも上位の空間に、より好ましくは、前記ポートに対向する側壁壁面に沿って上昇する燃焼排気ガスの流れに乗るようにして、リバーンガスを前記ガスノズル41aから噴射することにより、前記したように、処理すべき燃焼排気ガスとリバーンガスとの混合が促進され、かつ、長い還元時間を確保することが可能となることわかる。

【0036】

【発明の効果】

上記のようであり、本発明によるガラス溶解炉の運転方法によれば、除去すべきNO_xの総量が少ない場合に、従来法による場合よりも少ないリバーンガス量で所望のNO_x除去が可能となり、それによりガラス溶解炉の運転コストを合理的に引き下げることが可能となる。また、下流煙道において二次空気の供給を行わなくても、運転状態によっては、燃焼排気ガス中の未燃分を完全に燃焼させることができ、ガラス溶解炉の構成を簡素化することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明によるガラス溶解炉の運転方法を実施することのできるガラス溶解炉の一実施の形態を示す概略的断面図。

【図 2】 図 1 に示すガラス溶解炉を説明する概略的平面図。

【図 3】 図 1 に示すガラス溶解炉におけるバーナへの燃料供給系の一例を説明する概略図。

【図 4】 本発明によるガラス溶解炉の運転方法を実施することのできるガラス溶解炉の他の実施の形態を示す概略的断面図。

【図 5】 図 4 に示すガラス溶解炉を説明する概略的平面図。

【図 6】 図 4 に示すガラス溶解炉におけるバーナへの燃料供給系の一例を説明する概略図

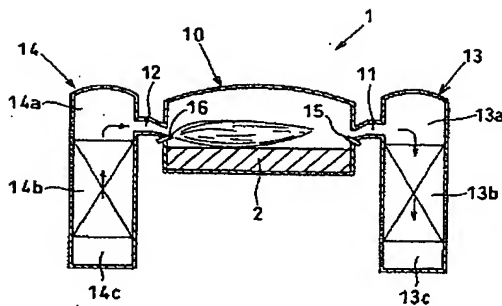
10

【図 7】 図 4 に示すガラス溶解炉におけるリバーンガス供給用のガスノズルと燃焼排気ガス流との関係を示す図。

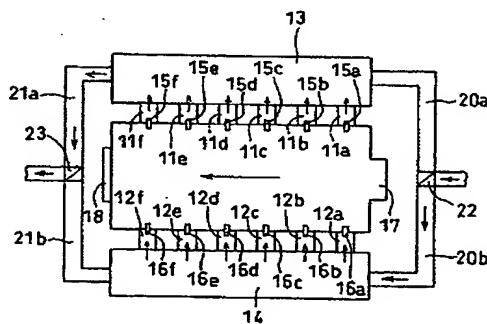
【符号の簡単な説明】

1, 1 a...ガラス溶解炉、10...ガラス溶解室、11, 12...ポート、13, 14...蓄熱室、15, 16...バーナ、41, 42...リバーンガス供給用ガスノズル

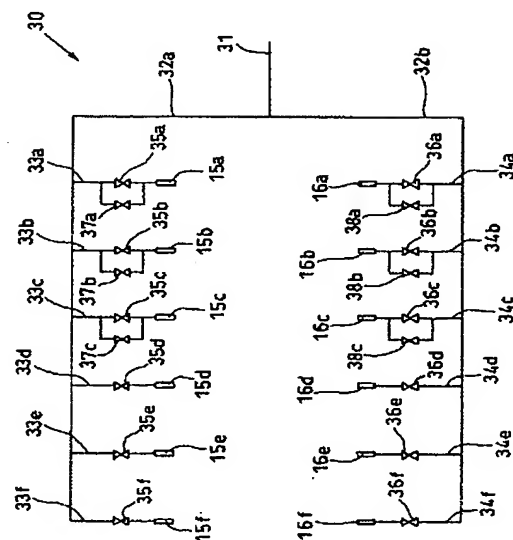
【図 1】



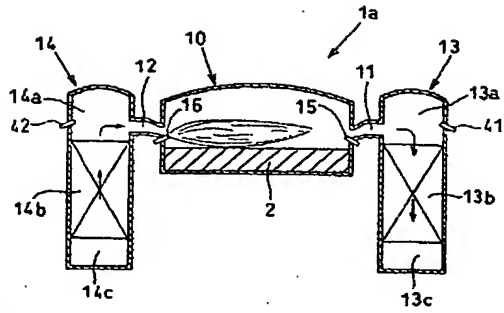
【図 2】



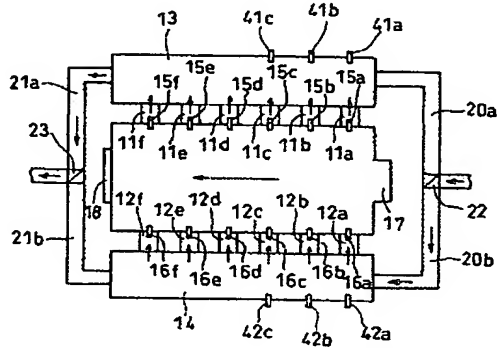
【図 3】



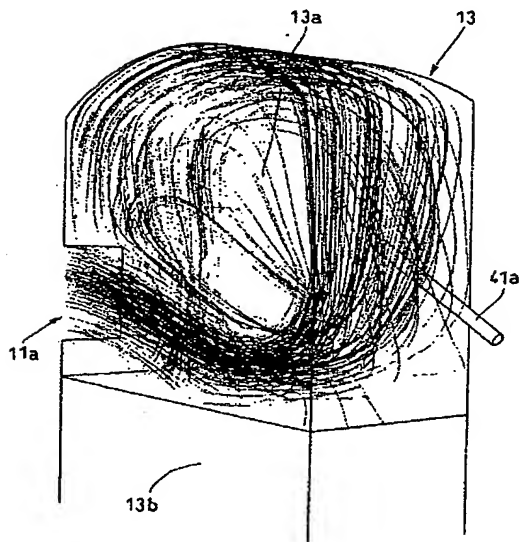
【図 4】



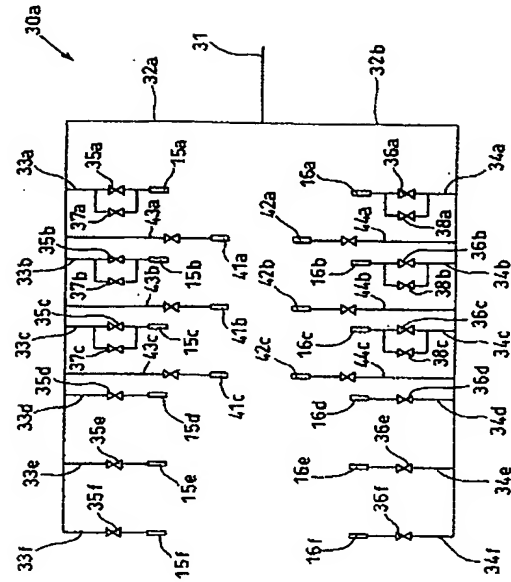
【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 今成 岳人
東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内
- (72)発明者 瀬尾 敦子
東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内
- (72)発明者 本荘 崇久
東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内
- (72)発明者 石川 豊
神奈川県横浜市鶴見区末広町1-1 旭硝子株式会社内